

広がる炭素膜の用途

中 東 孝 浩

日本アイ・ティ・エフ株式会社技術部 ☎ 601-8205 京都府京都市南区久世殿城町 575

(2003 年 11 月 27 日受理)

Usage of Extending Carbon Films Including DLC

Takahiro NAKAHIGASHI

Nippon ITF Inc.

575 Kuze Tonoshiro-cho, Minami-ku, Kyoto 601-8205

(Received November 27, 2003)

DLC (Diamond-Like Carbon), a kind of the hard carbon film, has such features as the lowest friction coefficient among various ceramic coating materials, high hardness, and less damage in the counterparts. Because of these features, many developments regarding the application for various kinds of sliding parts are in progress. However, people now call other films DLC, too, even though they are different from those defined in '80 s. Moreover, new manufacturing methods such as sputtering and cathodic arc ion-plating are now used in addition to the conventional ones such as the radio frequency (rf) plasma assisted chemical vapor deposition (PACVD) and the ion beam deposition. It is required to use these DLCs properly for each usage. Another topic in these days is a flexible DLC film that uses rubber as the substrate material instead of the generally used ones such as metals and ceramics. This new DLC film is applied to the rubber seal ring (O-ring) for zoom lens system of 35 mm compact cameras.

1. はじめに

最近注目を集める材料に炭素がある。テレビや雑誌で、フラーレンやカーボンナノチューブという言葉を目にされることが多いと思う。炭素系材料の歴史は意外に古く、皆さんが最も身近にお世話になったのが鉛筆の芯だろう。女性の方なら、真っ先に思いつくのは、ダイヤモンドかもしれない。しかし、約 20 年前から私たちの身の回りで、この炭素が形を変えていろいろな用途に使われている。この炭素を膜状にして用いられている物のひとつに DLC (ダイヤモンドライクカーボン) がある。この膜の用途が、我々の身の回りで着実に広がっている。本稿では、この DLC とその実用例、今後の可能性について述べる。

2. DLC とは

最初に DLC を形成したのは、1970 代のはじめにイオ

ンビーム蒸着法を用いて Aisenberg らが合成されたのが最初であるといわれている¹⁾。その後、Vora らにより、プラズマ分解蒸着法による形成が試みられた²⁾。このころ、炭素系材料は、摩擦係数が低いことから、潤滑材料として注目されており、特にダイヤモンド薄膜の形成には多くの研究所や企業が精力を注いでいた。DLC は、その際の副産物として形成されたといわれている。当時、DLC はいろいろな名前と呼ばれていた。DLC に名前が落ち着いたのは、2000 年ころである。炭素原子から構成されている材料として、ダイヤモンド、グラファイト、DLC が上げられる。これらの構造を Fig. 1 に示す。炭素原子は、四配位の結合を持っており、ダイヤモンドは、ダイヤモンド構造 (sp³) から構成される。一方、グラファイトは、グラファイト構造 (sp²) から構成され、層状構造を有している。この層状構造は、皆さんがよくご存じのフッ素樹脂である PTFE (ポリ・テトラ・フルオロ・エチレン) も同じ構造を有している。しかし、このバンド構造は、大きな面圧がかかると層状に剥離していくため、ここから発生した摩耗粉が凝着を引き起こす

E-mail: nakahigashi@nippon-itf.co.jp


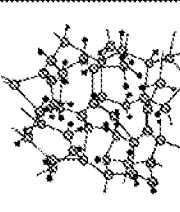
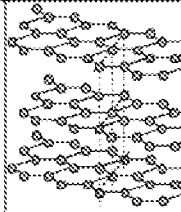
| | DIAMOND | DLC (Diamond Like Carbon) | GRAPHITE |
|------------------------|--|---|---|
| STRUCTURE |  Crystalline (sp^3 Bondings) |  Amorphous (sp^3 and sp^2 Bondings) |  Crystalline (sp^2 Bondings) |
| CONSTITUTIVE ELEMENT | C | C + H | C |
| PROCESS | Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition (CVD) (Nonequilibrium Plasma) | Plasma-Assisted CVD Ion Plating etc. (Nonequilibrium Plasma) | CVD (Equilibrium Plasma) |
| REACTIVE GAS | C_nH_m and H_2 $CH_4:H_2 = 1:100$ | C_nH_m or C Vapor CH_4, C_2H_2, C_6H_6 , etc. | C_nH_m |
| PROCESSING TEMPERATURE | $\sim 700^\circ C$ | RT $\sim 300^\circ C$ | $> 1500^\circ C$ |

Fig. 1. Comparison of DLC's structures.

ことになる。DLCは、これらのダイヤモンド構造とグラファイト構造の両方から構成されており、部分的には、水素との結合を含んだアモルファス構造になっている。このような様々な構造の違いは、成膜環境に起因していると考えられる。すなわち、ダイヤモンドとグラファイトは、高温下で形成されるが、DLC膜は、 $250^\circ C$ 以下の比較的低温でしかも真空中で形成される場合が多い。DLC膜の性質は、ダイヤモンドとグラファイトの中間的な性質を持っている。

DLCの摩擦係数は、膜中の水素量と比例するといわれている。現在、生産工程では、高周波プラズマ法とイオン化蒸着法が主に用いられている。高周波プラズマ法は、メタンガスを原料に用い、密着結合型のプラズマ電極を用いて成膜が行われる。膜質は、膜中水素が多いため、平滑性に優れ、摩擦係数も小さいが、若干硬度が低い。一方、イオン化蒸着法は、原料にベンゼンを用い、イオン化した炭化水素を直流で加速するため、膜中から水素がたたき出され、膜が硬くなるが、若干面粗度が悪くなる。このため、高周波プラズマ法は、摺動用途に向き、イオン化蒸着法は、金型や刃物等に用いられている。しかし、用途によっては、これらの欠点と思われる点は大きな問題とはされず、すでに量産工程で用いられている製品も少なくない。最近、これらの製法を用いた膜の高性能化として、高硬化化・高密着化が求められている。高硬化化の手法として、アーク法が開発されているが密着力に乏しい。また、密着力の改善方法として、DLC膜中にメタルドープを行うことで、膜の内部応力を低減

する検討が行われている。

3. DLC膜の用途開発

DLC膜の特性と用途をFig. 2に示す。1980年代、最初に実用化されたのは、携帯型カセットプレーヤーのイヤホンへの搭載である。これは、DLCが非常に硬く、表面弾性波伝達特性が非常によいため、低周波から高周波までの音の伝達が可能となり採用された。しかし、材料開発のスピードは速く、すぐにDLCを用いなくてもよい金属積層等が開発され、この製品は大幅に減少した。現在では、膜厚制御により色合いを制御できることから、一部の輸出向けとして生産が行われている。その後、耐摩耗性、低摩擦を目的に、AV機器の磁性テープと摺動するシャフト関連に実用化が進んだが、1994年の湯水混合栓までは大きなヒットが見られなかった。1980年代に、シリコングリースを多用するマーケットとして、混合栓・医療機器（注射針、注射器内ゴム栓）があったが、このシリコングリースに発ガン性があるとの報道から、米国の会社が供給を取りやめることになった。医療関連メーカーは、安全なシリコングリースを自前で生産し、このピンチを乗り切った。これは、グリースがないと注射を受ける患者の苦痛がなくならないことがわかったからである。一方、一部の水洗機器メーカーは、グリースレスに動き出した。その結果、DLCが採用された混合栓は、グリースレスというエコロジーへの注目も手伝い、現在までに600万ユニットが生産された怪物製品となった⁹⁾。この採用がDLCの用

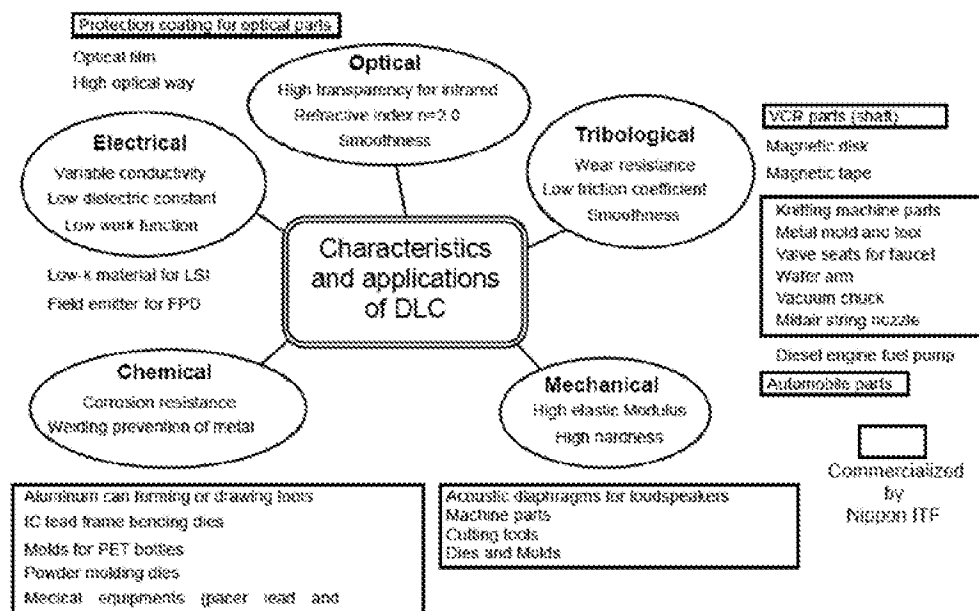


Fig. 2. Characteristics and applications of DLC.

途開拓に火をつけた。最近、このグリースレスという言葉は、廃棄物処理法や環境問題も絡み各界から聞かれる。

これらの特徴から、DLC 膜の応用例は、

- ・離型性向上を目的に、IC リード曲げ金型、製缶金型、PET ボトル金型等の金型部品
- ・滑り性、耐摩耗性向上を目的に、ビデオテープのガイドシャフト、回転軸部品、混合温水栓、ハードディスクの回転盤、磁気ヘッド等の機械部品
- ・滑り性、耐摩耗性、発塵防止向上を目的に、搬送レール、シリコンウェハ搬送用アーム、ガイド等の搬送機器部品

に用いられていることが知られているが、それ以外の家電、飲料、メディカル等の分野でも幅広く用いられている。例えば、プラズマディスプレイパネルの電子放出電極、バーコードリーダー用硝子への耐磨耗性膜、LSI の層間絶縁膜等である。特に、従来の金属やセラミックス等の材料以外に樹脂・ゴム等の高分子基材への適用が広がっている。

4. すべるゴム

DLC は、硬くもろいため、硬く変形しにくい材料のみにコートできるとされていたが、ある時、ゴムなどの変形を伴う基材にコーティングすることが試みられた。これは、当時の摺動材料として主流であった PTFE の焼付け温度が 200℃ 以上と高く、耐熱性の低い基材へのコートは困難であり、しかも密着性が悪いためよく剥がれたからである。真空装置へ高分子材料を持ち込むのは、

通常アウトガスが出るため不可とされていた。その常識にとらわれず、低温でコートが可能なプラズマ気相蒸着装置の中に、耐熱性の高いシリコンゴムを持ち込み、コーティングを試みたのが、高分子向け DLC のスタートだった。現在では、基材温度は 60 度以下で成膜ができる。シリコンゴム上に形成した膜の表面形態を Fig. 3 に示す。膜厚が約 0.01 μm の時は、膜がタイル状に並んでいるのがわかる。これが、ゴム上で剥がれないメカニズムである。厚膜にするとこの割れ目がわからなくなる。すべるゴムのマーケットがあるのか、実用に耐えるのか等の実際の適用品での性能調査が始まり、現在では、固着防止のパッキン、35 mm ズームカメラ用 O リング等が数十万個/月で生産されている。

5. PET ボトル入りビール

塩化ビニルが燃焼すると、ダイオキシンが発生するため、使用が禁止され、身の回りの樹脂容器やフィルムのほとんどが、ポリエチレンに移行したのはご存じのとおり。特に、病院で見慣れた注射器、点滴の容器が樹脂化している。これは、硝子容器から発生する硝子破片が、注射液内に混入する問題からどんどんなくなっている。また、レトルト食品、スナック菓子の包装も、ポリエチレン、ポリプロピレン等のリサイクル可能な材料に移行している。ここで問題は、これらの樹脂は思ったほど酸素ガス等の遮断性が良くないことである。つまり、薬品や食品の寿命が短くなる。そのため、リサイクルもできてこのガス遮断性を改善する方法の一つとして、DLC

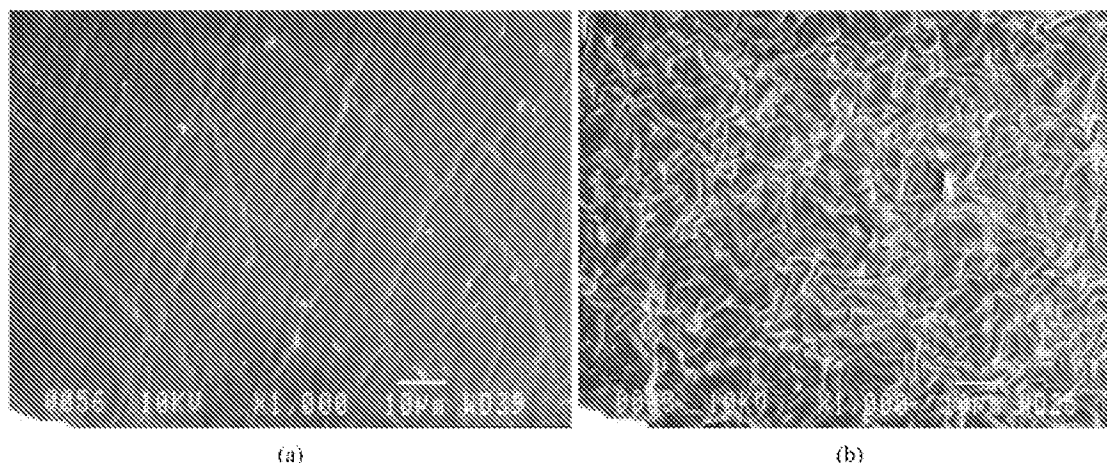


Fig. 3. Surface morphology of a DLC films determined by scanning electron microscopy: (a) Thickness is 0.01 μm ; (b) 1 μm .

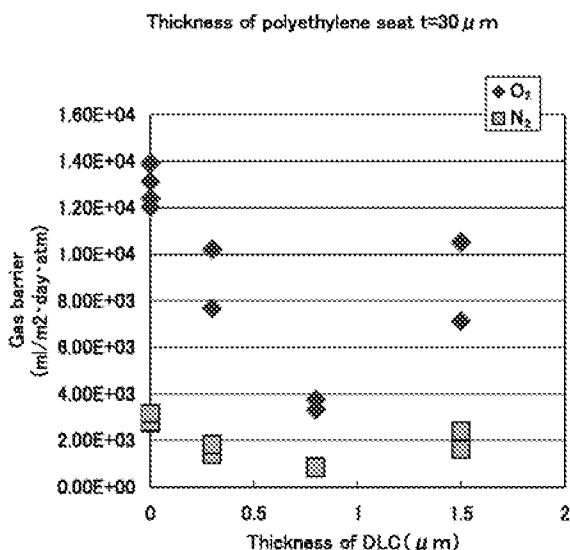


Fig. 4. O_2 and the N_2 gas barrier of a flexible DLC film that deposited to polyethylene.

が検討されている。酸化ケイ素のコートは、昔から用いられているが、真空蒸着法のため、アウトガスの多い樹脂やゴムにはコートができない、コストが高い等の課題があった。そこで、DLC がガス遮断膜として使えないかと検討が始まった。特に、日本はお茶の消費が多く、緑茶は酸素を嫌がることから、加熱型の容器内面に DLC コートが採用された⁹⁾。Fig. 4 に DLC コートされたポリエチレンの酸素、窒素の透過率を示す。酸素の透過率は、0.8 μm の DLC 膜のコートによって 1/4 にまで低下することがわかる。この用途は、樹脂から漏洩する環境ホルモン¹⁰⁾のバリアとしても注目されている。近い将来、アルミ缶がなくなり、PET 容器入りのビールが大勢を占め

る日も近いと予想される¹¹⁾。

6. 医療分野への適用

DLC は、炭素と水素から構成され、生体適合性の良いことは早くから知られていた。最近、高分子にコートできる技術や基材変形に対して剥がれにくい膜が開発され、体内に埋め込む医療器具への応用が注目されている。埋め込む医療器具は、金属部品が多く、重金属の溶け出し等を防止する検討が進められている。今後、大きなマーケットに成長すると予想される医療向け材料として、カテーテル等のシリコンエラストマーに DLC をコートしたものが注目されている。この材料を用いた血管との摩擦・磨耗の低減、抗血栓性を狙った開発¹²⁾や人工関節¹³⁾への検討が始まっている。

7. ま と め

低摩擦材料として注目される DLC 膜は、従来高硬度基材にしかコーティングできないとされていたが、膜形態や膜質を制御することで、基材変形を伴うゴムや樹脂にもコーティングが可能になった。従来考えられていた摺動用途以外に、ガスバリア性やメディカル等のいろいろな用途検討が始まり、我々の身の回りの製品に使われた。環境に優しいコーティング材料として、さらに用途が広がるものと思われる。

文 献

- 1) S. Aisenberg and R. Chabot: J. Appl. Phys. **42**, 2953 (1971).
- 2) H. Vora and T.J. Moravia: J. Appl. Phys. **52**, 6151

- (1981).
- 3) 桑山健太: トライボロジスト **42**, 436 (1997).
 - 4) 中東孝浩, 村上泰夫, 竹内 上, 緒方 潔, 浅儀典生, 今井 修: トライボロジー学会 春季講演会予稿 (1998) p. 366.
 - 5) 中東孝浩, 井浦重美, 駒村秀幸, 石橋義行: トライボロジー学会 春季講演会予稿 (2002) p. 109.
 - 6) 山下裕二: ニューダイヤモンドフォーラム平成 12 年度第 2 回研究会講演要旨集 (2001) p. 18.
 - 7) 中東孝浩: 表面技術 **53**, 715 (2002).
 - 8) 小島宏司, 島田 厚, 長田博昭: 人工臓器 **28**, 541 (1999).
 - 9) Y. Takeichi, T. Nakahigashi, Y. Tanaka, T. Yamane and M. Uemura. Fukuoka International Forum: Biotribology 2003, Proceedings of the 4th International Biotribology Forum and the 24th Biotribology Symposium (2004) p. 33.

Bookstand

表面物理学

村田好正著

(発行 朝倉書店 (2003 年 3 月) A 5 判, 305 ページ (本体価格 6,200 円+税))

本書は朝倉物理学体系の第 17 巻であり、大学院生と研究者を読者対象としている。目次は以下の通りである: 1. はじめに, 2. 表面の構造, 3. 表面の電子構造, 4. 表面の振動状態, 5. 表面の相転移, 6. 表面の動的現象, 7. おわりに。学習院大学, 東京大学物性研究所, 電気通信大学などで表面科学の基礎研究を推進されてきた村田先生が、長年蓄積されてきた知識と表面科学への思いを退官後一気呵成に書き上げられたとの印象を受けた。章の構成は教科書風であるが総花的ではなく、著者が重要だと考えている概念、現象、手法について深く掘り下げて書かれている。2 章では、固体内の電子散乱と関連して低速電子回折 (LEED) について詳述されているが、その他の手法についてはほとんど記述がない。表面再構成、表面格子緩和、表面欠陥、吸着構造について具体例をあげて記述される。3 章は、表面電子状態の理論を述べた後、基礎概念を構築するために不可欠な実験結果を詳しく解説している。本の後半は表面ダイナミクスについて述べられる。4 章では、表面フォノン、吸着分子の振動、表面における電子格子相互作用などについて最近の結果も含めて記述されている。5 章は村田先生を含めて日本の研究グループが大きく貢献した半導体表面の相転移、長年論争があった W (001), Mo (001) の相転移など選ばれたトピックスについて詳述されている。6 章は、吸着・拡散・脱離・反応など、最近の実験手法の進歩によりあらためて開拓されつつある領域について具体例をあげて紹介されている。全体的に評者の研究領域とのオーバーラップが大きく、時折村田先生の私見が折り込まれており、大変興味深く読ませていただいた。表面物理の入門的教科書というよりも、博士課程大学院生以上の研究者向けの参考書といえよう。ただ、所々に記述の誤りがあるのが惜しい (例えば、まえがきで、Surface Science 誌の発刊が 1970 年とあるが 1964 年である)。

(吉信 淳)

DLC膜ハンドブック

Handbook of diamond-like carbon films

監修 ◎ 斎藤 秀俊

編集委員 (五十音順) ◎ 大竹 尚登

中東 孝浩

NTS

製造に関する知
を 図11に示
スペクトルの
減少が大きい
られる。

FOR測定につ
を、密度汎関
の欠陥周辺の
である。

i. Sudarshan,

首 治男>

ラマン散乱分光

1 原理

物質にある振動数(周波数) ν_0 の光を照射すると、その光と同じ振動数の光が散乱される。この散乱光はレーリー散乱(Rayleigh scattering)と呼ばれる。このほかに入射光とは振動数が $(\nu_0 \pm \nu_i)$ だけ異なる非常に弱い光も散乱される。この弱い散乱光は1928年に C. V. Raman により発見されたことにちなみ、ラマン散乱(Raman scattering)と呼ばれる。

ラマン散乱の原理を簡単に述べると、ある分極率を持つ分子に振動数 ν_0 の光を照射すると、光の電場のために分子の電子分布がひずみ、分極率に比例した双極子モーメントが誘起される。分子中の原子は分子振動しており、また電子の運動は非常に速いので、原子核の振動に追隨して電子分布が変化する。その結果、分極率が分子振動の影響を受け、分極率は分子振動により変化しない項と分子振動の振動数 ν_i だけ変化する項の和として表すことができる。また光の電場は交番電場であり、光の振動数によって周期的に変化する。この周期変化する電場が分子振動する分子に作用すると、分子振動の影響を受けて分極率に比例して誘起された双極子モーメントは入射光の振動数 ν_0 のほかに $\nu_0 + \nu_i$ 、 $\nu_0 - \nu_i$ で振動する項からなる。振動する双極子モーメントからはその振動数の光が放射されるため、 ν_0 のほかに $\nu_0 \pm \nu_i$ の光が観察される。入射光と同じ振動数を与える光散乱(ここでは振動数 ν_0 の散乱)をレーリー散乱、 $\nu_0 \pm \nu_i$ を与える散乱をラマン散乱と呼ぶ。ラマン散乱のうち $\nu_0 - \nu_i$ の振動数を持つ成分をストークス散乱(Stokes scattering)、 $\nu_0 + \nu_i$ の振動数成分をアンチストークス散乱(anti-Stokes scattering)と呼ぶ。また入射光とラマン散乱光の振動数差 $\pm \nu_i$ をラマンシフト(Raman shift)という。ラマン散乱光と入射光との振動数の差 ν_i は分子振動の振動数に等しいので、ラマン分光で分子振動のスペクトルが得られることになる。分子振動は原子の質量と立体配置、原子間結合力で決まる。したがってこのような性質に関して、分子の同定、分子構造などの情報が得られる。このためラマン分光によりダイヤモンドやグラファイト、DLCの評価が可能となる。

ラマン散乱を励起するための光源としてレーザーが用いられる。レーザーの波長が測定対象である分子の可視紫外吸収帯の吸収極大に近い場合、非常に強いラマン線が観測される。これを共鳴ラマン散乱と呼ぶ。共鳴ラマン散乱では試料濃度が $10^{-3} \sim 10^{-5}$ モルで測定可能なため、広く一般的に用いられる。

2 装置

ラマン散乱の測定においてまず重要となるのが、使用するレーザーの波長である。一般的にはアルゴンなどの気体レーザーが広く使われ、また気体レーザーによって色素を励起して色素からの放射光でレーザー発振させる色素レーザーも用いられる。レーザーからは発振線以外にも自然放出線と呼ばれる発光線があり、測定するラマン線と重なることを避けるために、特定の波長しか通さない干渉フィルターも試料とレーザーの間に置くことが望ましい。レーザー光は集光レンズにより試料に照射され、散乱された光もレンズで集光してモノクロメータの入り口に導く。

モノクロメータは波長を5nm以上の精度で測定するのに十分な分解能を持ち、散乱などによる余分な光がないことが必須である。そのため2個の回折格子から構成されるダブルモノクロメータ、もしくは3個の回折格子からなるトリプルモノクロメータが用いられる。スリットもモノクロメータの出入り口と中間につけることが多い。

検出器としては高感度の光電子倍增管が用いられることが多い。光電子倍增管では暗電流によるノイズを低減させるために、冷却することが望ましい。

精度の高いラマンスペクトルを得るためには、ラマン散乱分光装置の較正が必要である。その操作はラマンスペクトルの横軸と縦軸について行われ、前者が波数較正、後者が感度較正である。ラマン散乱分光で絶対波数の標準としてよく用いられるのはネオン原子の発光スペクトルである。ネオン原子は発光スペクトルが精密に測定されており、空気中の波長が 10^{-6} nmの桁まで決められている。これらの標準波数は絶対波数として与えられているので、ラマンシフトに換算するためには励起レーザーの波数も正確に知る必要がある。色素レーザーや固体レーザーなどのように発振線の波数を正確に知ることができない場合には、ラマンシフトの標準が用いられる。一般的なラマンシフト標準としてはインディアンが用いられる。

3 炭素系材料の測定例

3.1 測定の注意点

DLC膜は化学結合状態にもよるが、煤に近く黒色の膜であることが多いため、可視光を照射すると光のほとんどを吸収して熱に変換される。したがって試料の温度は容易に上昇する。試料の温度が上昇すると分子振動も変化するために、ラマンスペクトルは測定温度に大きく影響される。したがって正しいラマンスペクトルを得るためには、試料温度に注意する必要がある。初めての試料を測定する場合、試料に照射するレーザー光の強度を変化させてラマンスペクトルを取得し、その変化の有無を調べることで試料温度上昇の影響を把握する必要がある。

3.2 炭素材料のラマン

通常用いられる可視光レーザーを用いたラマン散乱分光の場合、グラファイトでは $1,584\text{ cm}^{-1}$ に鋭いピークが1本観測される。この振動モードはグラファイトの頭文字をとってG-bandと呼ばれている。また、グラファイトでは $1,350\text{ cm}^{-1}$ 付近の領域に大きなフォノン状態密度を持つがラマン活性ではないために、結晶性の高いグラファイトではピークは観測されない。しかし、欠陥が導入されるとラマンピークとなって観測される。このピークは欠陥(defect)由来のピークとしてD-bandと呼ばれる。欠陥由来であるために、結晶性の低いグラファイトやアモルファス、ナノ粒子において強い強度で観測される。

図1にDresselhausらによる平均結晶粒径を変化させたグラファイトのラマンスペクトルを示す¹⁾。平均結晶粒径が25 nmの膜では $1,580\text{ cm}^{-1}$ 近傍に鋭いG-bandがみられ、 $1,350\text{ cm}^{-1}$ 付近にD-bandピークがわずかに認められる。平均結晶粒径が10 nm、7 nmと小さくなるにつれてG-bandピークの強度が減少して、半値幅は広がる。一方、D-bandピークは平均結晶粒径が小さくなるにつれて強度が大きくなる。さらに平均結晶粒径が3 nmになるとD-bandピーク強度はG-bandピークの強度と同等になり、二つのピークの半値幅は広がっていく。これは結晶粒径(クラスターサイズ)が小さくなることにより導入される欠陥密度が増大して、プラズモンの吸収が変化するためであると考えられる。G-bandピークとD-bandピークの強度比 $I(D)/I(G)$ は平均結晶粒径と大きな相関が認められる。図2に $I(D)/I(G)$ と平均結晶粒径 L_a の関係を示す²⁾。 $I(D)/I(G)$ は L_a 反比例関係にあり、ラマン散乱分光により $I(D)/I(G)$ を測定することにより、DLC膜中のグラファイトクラスターの大きさを見積もることが可能である。

図3(a)に黒鉛のバルスレーザー蒸着法により室温でシリコン基板上に形成した炭素薄膜のラ

マン
ス
ル、(c
す。励
クトル
スベク
第4

電流に

る。そ
較正で
ベクト
6nmの
ンシフ
ーザな
用いら

を照射
する。試
く影響
がある。
ミクトル
必要が

184 cm^{-1}
bandと
度を持
、しか
)由来の
、やアモ

クトルを
 m^{-1} 付近
につれて
径が小
ーク強度
結晶粒
モンの
強度比
径Laの
測定す
る。
)膜のラ

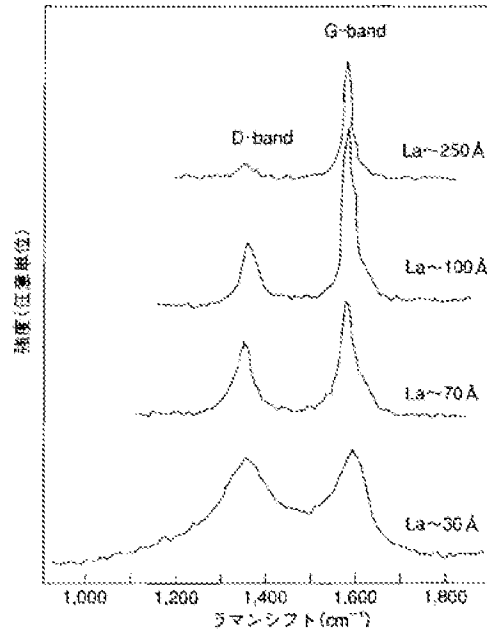


図1 黒鉛のラマンスペクトルの結晶サイズ依存性

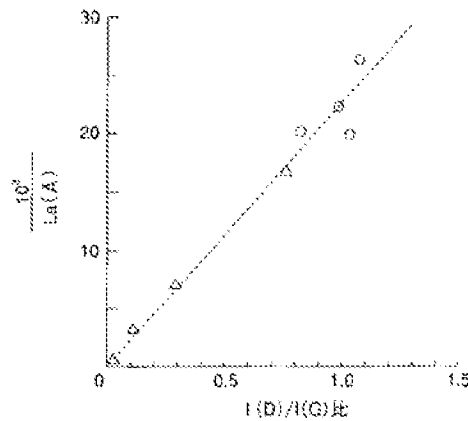


図2 黒鉛のラマンスペクトルのI(D)/I(G)比と結晶サイズの関係

マンスペクトル、(b)700℃に加熱したシリコン基板上に形成した炭素薄膜のラマンスペクトル、(c)にプラズマCVD法によりシリコン基板上に形成した炭素薄膜のラマンスペクトルを示す。励起レーザーにはアルゴンレーザー(波長514 nm)を用いた。室温で作製した膜のラマンスペクトルは低波数側に肩を持つブロードなG-bandピークを示し、700℃で作製した膜のラマンスペクトルはブロードなG-bandピークとD-bandピークに分離できる。

第4章第1節「1 透過型電子顕微鏡法」の図4に約850℃の基板温度で作製した炭素膜の

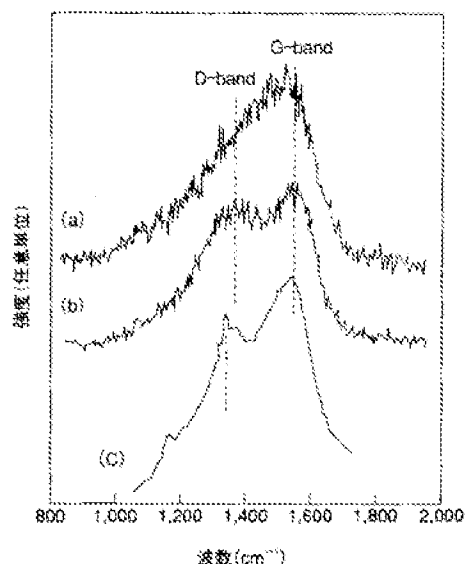


図3 レーザ蒸着法で作製した炭素膜(a)基板温度；室温、(b)基板温度；700℃、および(c)CVD法で作製した多結晶ダイヤモンドのラマンスペクトル

TEM像を示した。この膜は約2 nmの黒鉛の微細結晶からなる構造であった。膜の作製法が異なり作製時の基板温度は150℃低い、パルスレーザー蒸着法により700℃に加熱した基板に作製した炭素膜の構造も同様な構造であると推定される。基板温度が低い分、結晶粒径が小さく欠陥を多く含んだ黒鉛状構造であると考えられる。図2に示したラマンスペクトルを考えた場合に、平均結晶粒径(クラスターサイズ)が3 nmよりもさらに小さくなると、G-bandピークとD-bandピークの強度が小さくなり半値幅がさらに広がって、図3(b)のようなスペクトルになる。さらにクラスターサイズが小さくなり、欠陥(ダングリングボンドなども含む)も増大して非晶質構造に近づいていくと、G-bandピークとD-bandピークはさらにブロードになりD-bandピーク強度も小さくなって図3(a)のようなスペクトルになる。

ダイヤモンドの振動モードは $1,333\text{ cm}^{-1}$ に1本の鋭いピークが現れる。sp³結合の連続構造が形成され微結晶のダイヤモンドが膜中に存在すると、図3(c)のように $1,333\text{ cm}^{-1}$ に小さなダイヤモンドのピークが現れる。このようにスペクトルの半値幅や位置シフトから結晶性に関する評価がされている。

3.3 DLC膜のラマン

質量分離した炭素イオンビームを室温で基板に照射することにより、非晶質構造の炭素膜が作製できる。炭素イオンエネルギーを制御することにより、炭素膜中のsp³結合の割合を制御することができる。この手法をMSIBD法と呼ぶ(本書第5章第2節「2 イオンエネルギーの制御と解析技術」を参照)。そこでMSIBD法で炭素イオンエネルギーを制御して種々のsp³結合比を有する炭素薄膜を基板温度が室温の条件で作製してラマン散乱分光分析を行った。炭素イオンエネルギーを制御して40～83%のsp³結合比を持つ炭素薄膜を作製した。図4に作製した炭素膜のラマンスペクトルを示す。すべての膜において $1,560\text{ m}^{-1}$ 近傍にブロードなG-band

ピーク
ピーク
ンエネ
したよ
はD-b
状を示
い。時
これは
Ferr
sp³結合
ウンド
位置を
測定に
また炭
行い、
の増加
タのバ
常にフ
20 cm⁻¹
ピーク
以上
年、禁
あるこ
ルを示

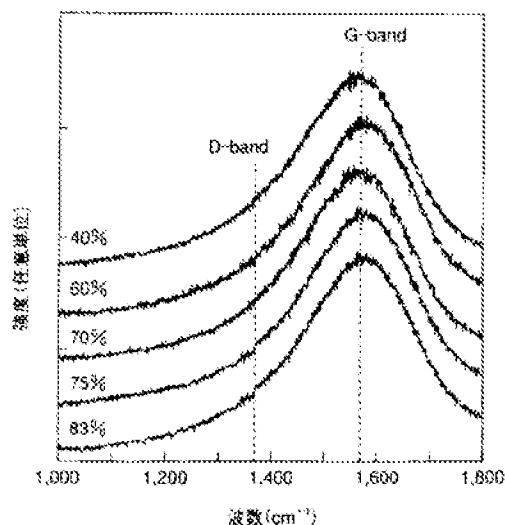


図4 MSIBD法で作製した sp^2 結合比を制御したDLC膜のラマンスペクトル

ピークが現れる。ピークは非対称で低波数側にテールを持ち、強度が弱くブロードなG-bandピークとの重ね合わせであることが分かる。TEMによる構造観察の結果、すべての膜がイオンエネルギーによらずに非晶質構造であり、これは電子線回折の結果からも確認された。上述したように、D-bandピークは sp^2 連続構造(近距離秩序)の存在を反映するので、非晶質構造ではD-bandピークは非常に弱くなる。ラマンスペクトルは膜の sp^2 結合比に依存せずに同様の形状を示し、D-bandピークとG-bandピークの強度比 $I(d)/I(g)$ と sp^2 結合比に相関が認められない。時折、D-bandとG-bandの強度比 $I(d)/I(g)$ から sp^2/sp^3 結合比を論じた報告がみられるが、これは誤った解釈であるので注意したい(D-bandのDはdiamondのDではない)。

FerrariらはDLCのラマンスペクトルにおいて、G-bandピークのピーク位置と炭素膜中の sp^2 結合比に相関があることを示した⁹⁾。そこで図4のラマンスペクトルにおいて、バックグラウンド処理後にG-bandピークとD-bandピークのピーク分離を行い、G-bandピークのピーク位置を求めて、Ferrariらがまとめたデータとあわせて図5に示す。図4のラマンスペクトルの測定においては、レーザー照射により膜にダメージが入らないように照射強度の最適化を行い、また炭素薄膜のラマン散乱測定の前後に熱分解高配向黒鉛を標準試料としてラマン散乱測定を行い、装置の測定精度の確認を行っている。図5から sp^2 結合比が30%以上の領域で sp^2 結合比の増加とともにG-bandピーク位置が高波数側にシフトすることが認められる。しかし、データのバラツキが大きい。これは非晶質構造であるためにDLCのラマンスペクトルピークは非常にブロードであり、半値幅は 200 cm^{-1} 程度であるのに対して、G-bandピークのシフト量が 20 cm^{-1} 程度と小さいために、非常に精密な測定を必要とするためである。このためG-bandピーク位置からの sp^2/sp^3 結合比の評価は可能ではあるが、容易ではないといえる。

以上の議論は通常の可視光レーザーを用いたラマン散乱分光についていえることであるが、近年、紫外光レーザーを用いたラマン散乱分光においてDLC膜における sp^2/sp^3 比の評価が可能であることが示された。図6に波長 244 nm の紫外光レーザー励起によるDLC膜のラマンスペクトルを示す。可視光レーザーラマン散乱分光では現れなかった $1,060\text{ cm}^{-1}$ にブロードなピークがみ

られ、彼らはこれをT-peakと名づけている。T-peak強度はDLC膜中の sp^3 結合比に依存しており、結合比とともにピーク強度の増大が認められる。

さらに様々な sp^3 結合比を有するDLC膜に対して紫外光レーザラマン散乱分光を行い、T-peakの位置および強度との関係が調べられた。図7にT-peakとG-peakの強度比 $I(T)/I(G)$ およびT-peak位置と sp^3 結合比の関係を示す²⁾。 sp^3 結合比が増大するにつれてT-peak位置が低波数側にシフトすることが分かる。しかしブロードなT-peakにおいてシフト量は 40 cm^{-1} 程度であるために、図5と同様に、ピーク位置のシフト量から sp^3/sp^2 結合比の評価を行うことは容易ではないといえる。一方、 sp^3 結合比が増大するにつれて $I(T)/I(G)$ 比は増大することが分かる。このように可視光レーザや紫外光レーザを用いたラマン散乱分光によりDLCの化学結合性の評価ができる。

4 まとめ

ラマン散乱分光は炭素系材料の評価において比較的簡便な手法であり、注意深い測定を行うことにより、グラファイトクラスターサイズの情報、化学結合性に関する情報を得ることができる。さらにレーザ波長を変えてラマン散乱分光を行うことにより、より整合性のある測定を行うことができる。

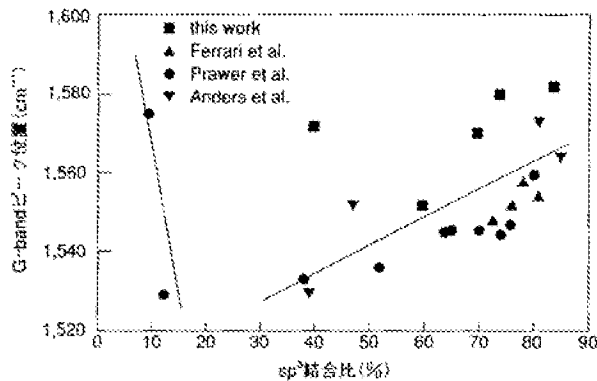


図5 DLC膜の sp^3 結合比とG-bandピーク位置の関係

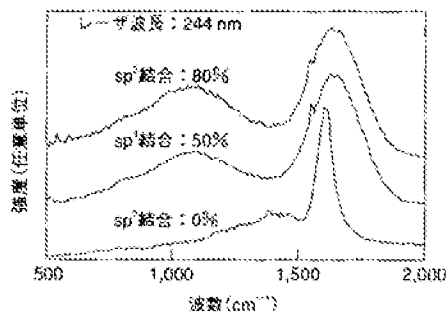


図6 DLC膜の紫外レーザラマン散乱スペクトル

1) F
2) F
3) F
4) F
1
5) F

存して

行い、
I(G)
置が低
い程度
とは容
が分か
学結合

を行う
とがで
測定を

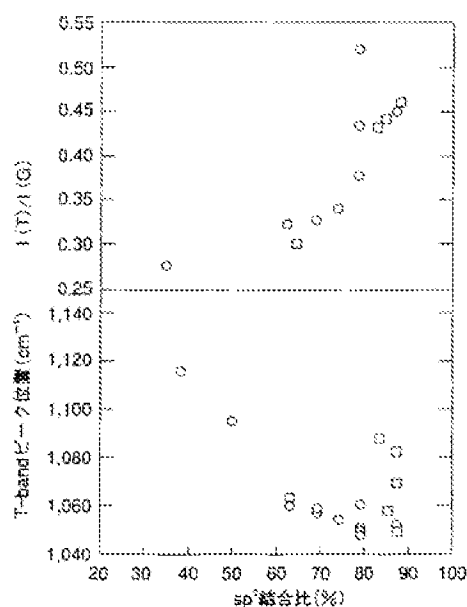


図7 DLC膜の紫外レーザラマン散乱スペクトルにおける sp^2 結合比とT-bandピーク位置および $I(T)/I(G)$ 比の関係

■ 引用・参考文献 ■

- 1) P. Lespade, R. Al-Jishi and M. S. Dresselhaus : *Carbon*, 20, 427(1982).
- 2) F. Tuinstra and J. L. Koenig : *J. Compos. Mater.*, 4, 492(1970).
- 3) A. C. Ferrari and J. Robertson : *Phys. Rev.*, B61, 14095(2000).
- 4) K. W. R. Gilkes, H. S. Sands, D. N. Batchelder, J. Robertson and W. I. Milne : *Appl. Phys. Lett.*, 70, 1980(1997).
- 5) A. C. Ferrari : *Diamond Relat. Mater.*, 11, 1053(2002).

<山本 和弘>

K BOOKS SERIES 78

魅惑の次世代素材
やさしいニューダイヤモンド



吉川 昌範 著



工業調査会

ダイヤモンド板がつくれるので、基板から剥離してダイヤモンド板として用いたり、それを粉砕してダイヤモンド粉末として用いられる。

28

気相合成ダイヤモンドの評価

低圧下で気相から合成されたダイヤモンドは準安定状態で作られることから、黒鉛の構造をした無定形炭素を含むことが多いので、合成された物質が本物のダイヤモンドであるかどうかを検査する必要がある。

ダイヤモンドであることを確認するには、結晶を評価するために用いられる手法や、不純物を分析するために用いられる手法が行われる。また、ダイヤモンド固有の物性値である硬さや比重、電気抵抗、熱伝導率などを測定して、天然のダイヤモンドと比較することで評価することも行われる。

【電子線回折、エックス線回折】

電子線回折やエックス線回折は、物質の回折像から結晶中の原子が規則的に並んでいるかどうかを調べるものである。調べたい物質が結晶であれば、この回折法で何の物質であるかを調べることができる。回折像からは格子面の間隔とその面がどのくらいの割合で存在しているかを知ることができる。この二つの情報から結晶構造を決めるには複雑な計算をしなければならないが、既に調べられている物質と比較することで、調べたい物質を知ることができる。

エックス線回折から求められている天然ダイヤモンドの格子定数は三・五六六七Å、気相合成ダイ

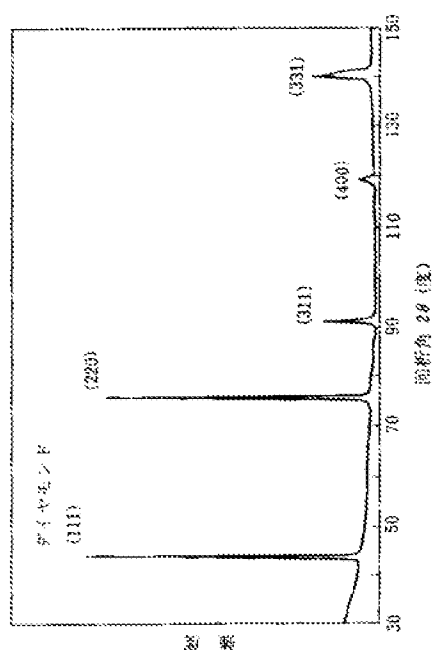


図4.7 ダイヤモンドのX線回折

ヤモンドは三・五六一Åで非常に似た値であり、格子定数から見ると気相合成ダイヤモンドは天然ダイヤモンドと同じ物質であると言える(図4・7)。

【ラマン分光分析】

気相合成ダイヤモンドには結晶質物質のほかに無定形炭素の含まれることがある。この無定形炭素の物質を分析するのにラマン分光分析がある。

可視光や紫外光を物質にあてて散乱させると、散乱された光の中に物質特有の量だけ波長のずれた光が検出される。この現象をラマン効果という。このシフトした波長、すなわち振動数を測定することで物質を知ることができる。ラマン散乱光はきわめて弱いので、光の吸収がきわめて大きい炭素では分析不可能であったが、レーザー光を用いることで可能になった。そして、ラマン分光分析法は気相合成ダイヤモンドの評価に有効な手段となり、広く用いられている。

29

まれる微細な元素を知ることができる。この分析によって、気相合成ダイヤモンドには窒素は含まれていないが、酸素や炭素がわずかに含まれていることがわかる。

【硬 さ】

ダイヤモンドは地球上に存在する物質のうちでもっとも硬い。この硬さは、二つの物質を互いに引っかいてきずのつかない方を硬いとして決めた評価である。この評価法では、きめ細かい評価ができないので、鋼球や角錐のダイヤモンドを一定の力で押し付けてその圧痕が小さい場合を硬い、として評価する方法が行われている。この圧痕は物質表面に塑性変形してつくられるので、硬さとは塑性変形に対する抵抗力であるといえる。

ダイヤモンドの硬さを測定することについて考えてみると、ダイヤモンドより硬い物質が存在しないので、ダイヤモンドを測定するのに適した圧子はなく、またダイヤモンドは塑性変形しないことから、ダイヤモンドの硬さを測定することはできないといえる。しかし、ダイヤモンドの硬さを知りたい要求から、セラミックスなど硬い物質の測定に用いられているヌーブ硬さを、ダイヤモンドの硬さに適用し、それによって測定される硬さをダイヤモンドの硬さとしている。

ヌーブ硬さは、くさび状のダイヤモンド圧子を被測定物に一定の力で押し付け、それによってつくられる圧痕の長い方の対角線の長さを測定することで求められる。このようにして測定した気相合成ダイヤモンドの硬さは、 $7000 \sim 8000$ であり、天然ダイヤモンドの値とはほぼ一致している。

【比 重】

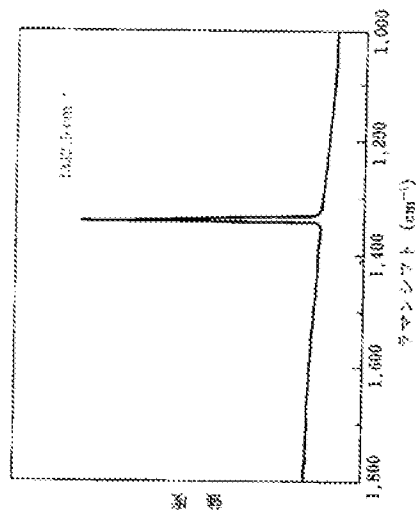


図4.8 ダイヤモンド膜のラマン分光分析

ダイヤモンドのラマンスペクトルは振動数 $1332 \pm 1.5 \text{ cm}^{-1}$ に鋭いピークをもつ(図4.8)。黒鉛は 1580 cm^{-1} 、無定形炭素は 1350 cm^{-1} と 1500 cm^{-1} にピークをもつので、気相合成ダイヤモンドに無定形炭素や黒鉛が含まれているかどうかを識別することができる。

マイクロ溶アライズやCVD法によってメタンガスと水素の割合をいろいろと変えて合成したダイヤモンドをラマン分光分析で調べると、メタン濃度の低い場合にはきれいなダイヤモンドがつくられるが、メタン濃度の高い場合には、無定形炭素を含んだダイヤモンドになる。

【イオンマイクロアナライザ】

イオンビームを物質表面にあてると、物質特有のイオンが放出される。この放出された二次イオンを質量分析器を用いて測定し、物質を分析する方法がイオンマイクロアナライザである。これを、二次イオン質量分析法・SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) ともいう。この分析法は、検出感度が高いので、気相合成ダイヤモンドに含